

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2640083号

(45)発行日 平成9年(1997) 8月13日

(24)登録日 平成9年(1997) 5月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 5/30			G 0 2 B 5/30	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0		G 0 2 F 1/1335	5 1 0

請求項の数7(全 14 頁)

(21)出願番号 特願平6-118963

(22)出願日 平成6年(1994) 5月31日

(65)公開番号 特開平8-5837

(43)公開日 平成8年(1996) 1月12日

(31)優先権主張番号 特願平5 -236539

(32)優先日 平5 (1993) 9月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平6 -81781

(32)優先日 平6 (1994) 4月20日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 鎌田 晃

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 渡部 淳

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 小園 祐子

東京都港区西麻布2丁目26番地30号 富士写真フイルム株式会社内

(74)代理人 弁理士 柳川 泰男

審査官 山村 浩

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学補償シート及びそれを用いた液晶表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に、少なくとも1種類の低分子ディスコティック液晶から形成した層を有する光学補償シートであり、該透明基板が、面内では光学的に等方

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 150 \quad (\text{nm})$$

を満足することを特徴とする光学補償シート。

【請求項2】 透明基板上に、配向膜を設置し、その上に少なくとも1種類の低分子ディスコティック液晶から形成した層を有する請求項1に記載の光学補償シート

【請求項3】 低分子ディスコティック液晶から形成した層の光軸が、シートの法線方向から5～50度の角度で傾いている請求項1に記載の光学補償シート。

【請求項4】 配向膜が、ラビング処理した有機配向膜である請求項2に記載の光学補償シート。

【請求項5】 有機配向膜が、アルキル鎖で修飾したボ

性であって、かつ透明基板の面内の主屈折率を n_x 、 n_y 、厚さ方向の主屈折率を n_z 及び透明基板の厚さを d とした時、下記の条件：

リビニルアルコールから成る請求項4に記載の光学補償シート。

【請求項6】 配向膜が、無機斜方蒸着膜である請求項2に記載の光学補償シート。

【請求項7】 2枚の電極基板間にツイストネマティック液晶を挟持してなる液晶セル、その両側に配置された2枚の偏光素子、及び該液晶セルと該偏光素子との間に配置された光学異方素子からなる液晶表示装置において、該光学異方素子が請求項1～6のいずれかに記載された光学補償シートであることを特徴とする液晶表示装

置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光学補償シート、及びそれを用いた液晶表示装置に関し、特にTN（ねじれネマティック）型液晶表示装置（TN-LCD）に有用な光学補償シートに関する。

【0002】

【従来の技術】日本語ワードプロセッサやデスクトップパソコン等のOA機器の表示装置は、主流であるCRTから、薄型軽量、低消費電力という大きな利点を持った液晶表示素子（以下LCD）に変換されつつある。現在普及しているLCDの多くは、ねじれネマティック液晶を用いている。このような液晶を用いた表示方式としては、複屈折モードと旋光モードの2つの方式に大別できる。

【0003】複屈折モードを用いた表示素子（STN型LCD）は、液晶分子配列のねじれ角が90°以上あるもので、急峻な電気光学特性を持つため、能動素子（薄膜トランジスタやダイオード）がなくても単純なマトリックス状の電極構造で時分割駆動により大容量の表示が得られる。しかし、応答速度が遅く（数百ミリ秒）、階調表示が困難という欠点を持ち、能動素子を用いた液晶表示素子（TFT-LCDやMIM-LCD）の表示性能を越えるまでにはいたらない。

【0004】TFT-LCDやMIM-LCDには、液晶分子の配列状態が90°ねじれた旋光モードの表示方式（TN型LCD）が用いられている。この表示方式は、応答速度が速く（数十ミリ秒）、容易に白黒表示が得られ、高い表示コントラストを示すことから他の方式のLCDと比較しても最も有力な方式である。しかし、ねじれネマティック液晶を用いている為、表示方式の原理上、見る方向によって表示色や表示コントラストが変化するという視角特性上の問題点があり、CRTの表示性能を越えるまでには至らない。

【0005】特開平4-229828号、特開平4-258923号公報などに見られるように、一対の偏光板とTN型液晶セルの間に、位相差フィルムを配置することによって視野角を拡大しようとする方法が提案されている。上記特許公報で提案された位相差フィルムは、液晶セルに対して、垂直な方向の位相差はほぼゼロのものであり、真正面からは何ら光学的な作用を及ぼさず、傾いた方向から観察したときに位相差が発現し、液晶セルで発現する位相差を補償しようというものである。しかし、これらの方法によってもLCDの視野角、具体的には、画面法線方向から正視角方向または左右方向に傾けたときの表示画像の着色（着色現象）や白黒が反転する現象（反転現象）が著しく、特に、車載用やCRTの代

$$20 \leq \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \leq 150 \quad (\text{nm})$$

を満足することを特徴とする光学補償シートにある。上

替として考えた場合には、全く対応できないのが現状である。

【0006】また、特開平4-366808号、特開平4-366809号公報では、光学軸が傾いたカイラルネマチック液晶を含む液晶セルを位相差フィルムとして用いて視野角を改良しているが、2層液晶方式となりコストが高く、非常に重たいものとなっている。さらに特開平4-113301、特開平5-80323、特開平5-157913号公報に、液晶セルに対して、高分子鎖、光軸または光学弾性軸が傾斜している位相差フィルムを用いている方法が提案されているが、一軸性のポリカーボネートを斜めにスライスして用いる等、大面積の位相差フィルムを低コストでは得難いという問題点があった。またSTN-LCDに関しての視野角改善については言及しているもののTN-LCDの視野角改善について何等具体的効果が示されていない。また、特開平5-215921号公報においては一対の配向処理された基盤に硬化時に液晶性を示す棒状化合物を挟持した形態の複屈折板によりLCDの光学補償をする案が提示されているが、この案では従来から提案されているいわゆるダブルセル型の補償板と何ら変わることがなく、大変なコストアップになり事実上大量生産には向かない。さらにTN型LCDの全方位視野角改善についてはその効果が示されていない。また、特開平3-9326号、及び特開平3-291601号公報においては配向膜が設置されたフィルム状基盤に高分子液晶を塗布することによりLCD用の光学補償板とする案が記載されているが、この方法では分子を斜めに配向させることは不可能であるため、やはりTN型LCDの全方位視野角改善は望めない。

【0007】さらに、EP0576304A1においては屈折率特性が負の一軸性を示し、その光軸が傾斜している位相差板を用いることにより、視角特性を改良する方法が記載されている。この方法では確かに視野角は従来のものと比較し大幅に改善されるが、それでもCRT代替を検討するほどの視野角改善は不可能であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、TN型LCDの視角特性、即ち着色現象、反転現象を改善できる光学補償シート、およびそれを用いたTN（ねじれネマティック）型液晶表示装置を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明基板上に、少なくとも1種類の低分子ディスプレイ液晶から形成した層を有する光学補償シートであり、該透明基板が、面内では光学的に等方性であって、かつ透明基板の面内の主屈折率を n_x 、 n_y 、厚さ方向の主屈折率を n_z 及び透明基板の厚さを d とした時、下記の条件：

記製造方法の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 透明基板上に、配向膜を設置し、その上に少なくとも1種類の低分子ディスコティック液晶から形成した層を有する。

2) 低分子ディスコティック液晶から形成した層の光軸が、シート法線方向から5〜50度の角度で傾いている。

3) 上記1)の配向膜が、ラビング処理した有機配向膜である。

4) 上記3)の有機配向膜が、アルキル鎖で修飾したポリビニルアルコールから成る。

5) 上記1)の配向膜が、無機斜方蒸着膜である。更に、本発明は、上記光学補償シートを用いた下記の液晶表示装置にもある。即ち、2枚の電極基板間にツイストネマティック液晶を挟持してなる液晶セル、その両側に配置された2枚の偏光素子、及び該液晶セルと該偏光素子との間に配置された光学異方素子からなる液晶表示装置において、光学異方素子が上記いずれかの光学補償シートであることを特徴とする液晶表示装置。

【0010】以下、図面を用いてTN型液晶表示素子を例にとり本発明の作用を説明する。図1、図2は、液晶セルにしきい値電圧以上の十分な電圧を印加した場合の液晶セル中を伝搬する光の偏光状態を示したものである。コントラストの視野角特性には、特に電圧印加時の光の透過率特性が大きく寄与するため、電圧印加時を例にとり説明する。図1は、液晶セルに光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。自然光L0が偏光軸PAを持つ偏光板Aに垂直にしたとき、偏光板PAを透過した光は、直線偏光L1となる。

【0011】TN型液晶セルに十分に電圧を印加した時の液晶分子の配列状態を、概略的に1つの液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCようになる。液晶セル中の液晶分子でモデル的に示すと、概略図中LCの分子長軸が光の進路と平行な場合、入射面（光の進路に垂直な面内）での屈折率の差が生じないので、液晶セルを透過しても直線偏光のまま伝搬する。偏光板Bの偏光軸PBを偏光板Aの偏光軸PAと垂直に設定すると、液晶セルを透過した直線偏光L2は偏光板Bを透過することができず暗状態となる。

【0012】図2は、液晶セルに光が斜めに入射した場合の光の偏光状態を示した図である。自然光L0が斜めに入射した場合、偏光板Aを透過した偏光L1はほぼ直線偏光になる。（実際の場合偏光板の特性により楕円偏光になる。）この場合、液晶の屈折率異方性により液晶セルの入射面において屈折率の差が生じ、液晶セルを透過する光L2は楕円偏光に変調されており偏光板Bでは完全に遮断されない。このように、斜方入射においては暗状態での光の遮断が不十分となり、コントラストの大幅の低下を招き好ましくない。

【0013】本発明は、このような斜方入射におけるコントラストの低下を防ぎ、視野角特性を改善しようとす

るものである。図3に本発明による光学補償シートを2枚使用する例を示す。偏光板Aと液晶セルとの間に、液晶セルTNCの法線方向から傾いた光学軸を持つ光学異方素子RF1が配置されている。この光学異方素子RF1は光軸に対して光が入射する角度が大きくなる程複屈折が大きくなる複屈折体である。また、偏光板Bと液晶セルTNCとの間に、RF1と同じ光学特性を持つ複屈折体である、光学異方素子RF2が配置されている。上記の様な構成となる液晶表示装置に、図2の場合と同様に自然光L0が液晶セルに斜方入射すると、偏光状態は以下のように変化する。まず、偏光板Aによって直線偏光L1となり、光学異方素子RF1を透過する時に位相遅延作用によって楕円偏光L3に変調される。次に、液晶セルTNCを通ると逆位相の楕円偏光L4に変調され、さらに光学異方素子RF2を透過すると位相遅延作用によって直線偏光L5となる。この一連の作用により自然光L0はあらゆる方向からの入射においても同一な透過率が得られるようになり、視角依存性のない高品位な表示が可能な液晶表示素子を得ることができる。

【0014】本発明によって、液晶表示素子の視野角を大幅に向上できたことについては以下のように推定している。TN-LCDの多くは、ノーマリーホワイトモードを採用している。このモードでは、視角が大きくなるに従って、黒表示部からの光の透過率が著しく増大し、結果としてコントラストの急激な低下を引き起こしている。黒表示は電圧印加時の状態であるが、この時には、TN型液晶セルは近似的に、光学軸がセルの表面に対する法線方向から若干傾いた正の一軸性光学異方体、より忠実には傾斜角度は等しいが傾斜方向を異にする正の一軸性光学異方体積層物とみなすことができる。また、中間階調の場合にはそれらの光学軸はさらに、液晶セルの法線方向から傾いていくものと思われる。

【0015】液晶セルの光学軸が液晶セルの表面に対する法線方向から傾いている場合、光学軸が法線方向にある光学異方体では、その補償が不十分であることが予想される。また、液晶セルが正の一軸性光学異方体の積層体とみなせるのであれば、それを補償するためには負の一軸性光学異方体を用いる事が好ましい。このような理由から、光学軸が法線方向から傾いた負の一軸性光学異方体によって大幅に視野角特性が改善される。しかし、TN型液晶セルの光学異方性を正の一軸性とみなすのはあくまでも近似であり、光軸が傾斜した負の一軸性光学異方体で補償することはおのずと限界がある。本発明者らは、鋭意検討した結果、更に大幅な視野角改善をし、CRT代替の可能性を切り開くためには、光軸が存在せず、即ちRe値が0となる方向がなく、Re値の絶対値の最小値の方向がフィルム法線方向から5〜50度傾斜した光学補償シートで実現できることを突き止めた。またその具体的方法として、負の一軸性を有すると共に光軸が傾斜した光学異方体と負の一軸性を有すると共に

光軸がフィルム法線方向にある光学異方体を重ねることにより、光軸が存在せずRe値の最小値がフィルム法線方向でも面方向でもない光学特性を実現でき、結果的に単独のフィルムでは得られなかった広視野角を可能とした。また、上記光学補償シートは、光軸がフィルム法線方向である負の一軸性フィルムに配向膜を塗布し、その上にディスコティック液晶を連続的に薄く塗布することによって、かなり低コストで製造できることを突き止め本発明の完成に至った。

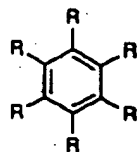
【0016】つぎに本発明を詳細に説明する。本発明のディスコティック液晶とは、例えば、C. Destra deらの研究報告、Mol. Cryst. 71巻、111頁（1981年）に記載されている、ベンゼン誘導体や、B. Kohneらの研究報告、Angew. Chem. 96巻、70頁（1984年）に記載されたシクロヘキサン誘導体及びJ. M. Lehnらの研究報告、J. Chem. Commun., 1794頁（1985年）、J. Zhangらの研究報告、J. Am. Che

m. Soc. 116巻、2655頁（1994年）に記載されているアザクラウン系やフェニルアセチレン系マクロサイクルなどが挙げられ、一般的にこれらを分子中心の母核とし、直鎖のアルキル基やアルコキシ基、置換ベンゾイルオキシ基等がその直鎖として放射状に置換された構造である。ただし、分子自身が負の一軸性を有し、一定の配向を付与できるものであれば上記記載に限定されるものではない。また、本発明において、低分子ディスコティック液晶から形成した層とは、最終的にできた層が低分子である必要はなく、例えば、低分子ディスコティック液晶が熱、光等で反応する基を有しており、結果的に反応により重合または架橋し、高分子量化し液晶性を失ったものも含まれるものとする。つぎに、本発明において好的に利用できる化合物の例を下記に列挙する。

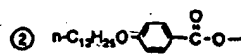
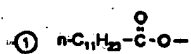
【0017】

【化1】

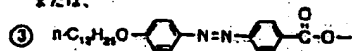
TE - 1



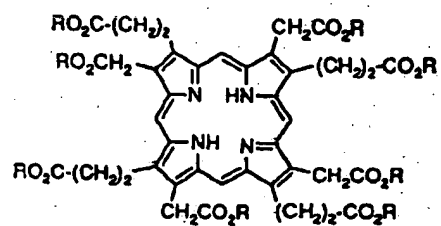
R は、



または、



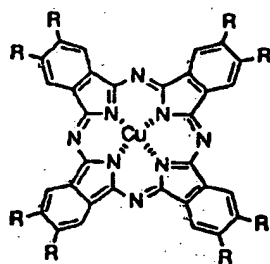
TE - 2



R は、



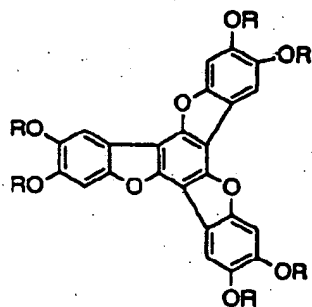
TE - 3



R は、



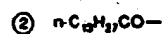
TE - 4



R は、



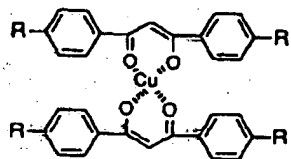
または、



【0018】

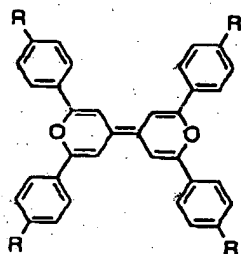
【化2】

TE-5



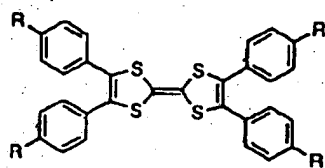
R は、
 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{—}$

TE-6



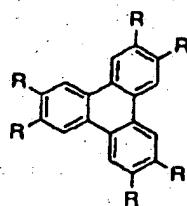
R は、
 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{—}$

TE-7



R は、
 $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{—}$

TE-8



R は、

① $n\text{-CmH}_{2m+1}\text{O—}$ ($m=2,3,\dots,15$)

または

② $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{—C(=O)—O—}$

または

③ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O—C(=O)—O—}$

または

④ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O—C(=O)—O—}$

または

⑤ $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{O—C(=O)—O—}$

または

⑥ $n\text{-CmH}_{2m+1}\text{O—C(=O)—O—CH=CH—C(=O)—O—}$
($m=7,8,9,10$)

または

⑦ $\text{CH}_2=\text{CH—CmH}_{2m+1}\text{O—C(=O)—O—}$
($m=4,5,\dots,10$)

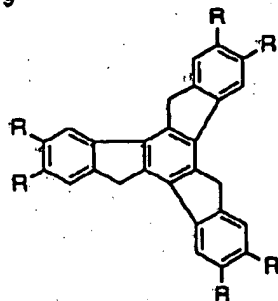
または

⑧ $\text{CH}_2=\text{CH—C(=O)—O—CmH}_{2m+1}\text{O—C(=O)—O—}$
($m=4,5,\dots,10$)

【化3】

【0019】

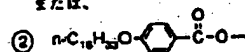
TE - 9



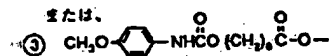
R は、



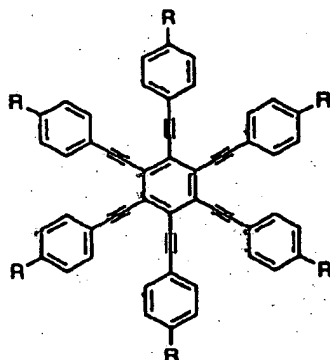
または、



または、



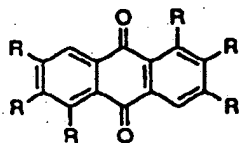
TE - 10



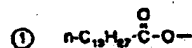
R は、



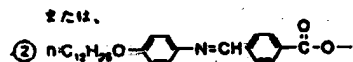
TE - 11



R は、



または、



【0020】ディスコティック液晶は有機配向膜などで一旦配向させるとディスコティックネマティック液晶相—固相転移温度以下ではその構造が安定に保たれるので、この光学異方体は熱的にも安定である。しかし、車載用等著しく高い耐熱特性が要求される用途のためには、架橋等によって更に耐熱特性を高めておくことが好ましい。

【0021】本発明における負の一軸性とは、光学異方性を有するディスコティック液晶の3軸方向屈折率を、その値が小さい順に n_1 、 n_2 、 n_3 としたとき、 $n_1 < n_2 = n_3$ の関係性を有するものである。従って光学軸方向の屈折率が最も小さいという特性を有するものである。ただし、 n_2 と n_3 の値は厳密に等しい必要はなく、ほぼ等しければ十分である。具体的には、

$$|n_2 - n_3| / |n_2 - n_1| \leq 0.2$$

であれば実用上問題はない。また、TFT、TN型液晶セルの視野角特性を大幅に改良する条件としては、光学軸はシート面の法線方向から $5^\circ \sim 50^\circ$ 傾いていることが好ましく、 $10^\circ \sim 40^\circ$ がより好ましく、 $20^\circ \sim 35^\circ$ が最も好ましい。さらに、シートの厚さをDとし、 $\Delta n = n_2 - n_1$ と定義した時、 $50 \leq \Delta n \cdot D \leq 400$ (nm) の条件を満足することが好ましい。

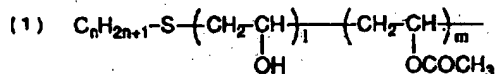
【0022】本発明における配向膜とは、膜表面がある方向性を持つものであれば特に限定はなく、例えば特定の有機配向膜をラビングした配向膜、無機斜方蒸着膜やマイクログループが挙げられる。また、アゾベンゼン誘導体からなるLB膜のように光により異性化を起こし、

分子が方向性を持って均一に配列する薄膜などもこれに当てはまる。その他、電場、磁場により誘電性物質を配向させたものも用いることが可能である。

【0023】上記の有機配向膜としては、ポリイミド膜、ポリスチレン誘導体などがあり、水溶性のものとしては、ゼラチン膜やポリビニルアルコールなどが挙げられる。これらは全てラビング処理を施すことにより、ディスコティック液晶を斜めに配向させることができる。中でもアルキル鎖変性系のポリビニルアルコールは特に好ましく、ディスコティック液晶を均一に配向させる能力に秀れていることを本発明者らは発見した。これは配向膜表面のアルキル鎖とディスコティック液晶のアルキル側鎖との強い相互作用の為と推測している。上記アルキル鎖変性ポリビニルアルコールは、下記に列記するような末端にアルキル基を有するものが挙げられ、けん化度80%以上、重合度200以上が好ましい。また、側鎖にアルキル基を有するポリビニルアルコールも有効に用いることができる。市販品としては、クラレ(株)製MP103、MP203、R1130などが入手可能である。また、LCDの液晶配向膜として広く用いられているポリイミド膜も有機配向膜として好ましく、これはポリアミク酸(例えば、日立化成(株)製LQ/LXシリーズ、日産化学(株)製SEシリーズ等)を基盤面に塗布し100~300℃で0.5~1時間焼成の後ラビングする事により得られる。

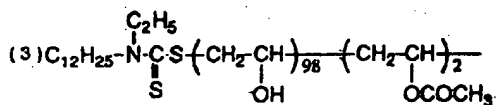
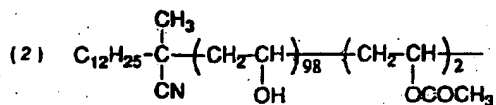
【0024】

【化4】



ただし、

$$\left\{ \begin{array}{l} l = 80 \sim 99 \\ m = 20 \sim 1 \\ n = 8, 10, 12 \end{array} \right.$$



【0025】本発明中におけるラビング処理とは、LCDの液晶配向処理工程として広く普及しているものと同様な手法で、配向膜の表面を紙やガーゼ、フェルト、ラ

$$20 \leq \{ (nx+ny)/2 - nz \} \times d \leq 300 \quad (nm)$$

であり、更に好ましくは

$$30 \leq \{ (nx+ny)/2 - nz \} \times d \leq 150 \quad (nm)$$

である。

バー、或いはナイロン、ポリエステル繊維などを用いて一定方向にすることにより配向を得る方法である。一般的には長さ太さが均一な繊維を平均的に植毛した布などを用いて数回程度ラビングを行う。

【0026】上記配向膜は、その上に塗設されたディスコティック液晶分子の配向方向を決定する作用がある。ただし、ディスコティック液晶の配向は配向膜に依存するためその組合わせを最適化する必要がある。次に、一旦均一配向をしたディスコティック液晶分子は基盤面とある角度θをもって配向するが、斜め配向の角度は配向膜の種類によってはあまり変化せず、ディスコティック液晶分子固有の値をとることが多い。また、ディスコティック液晶二種以上あるいはディスコティック液晶と類似の化合物を混合するとその混合比によりある範囲内の傾斜角調整ができる。従って、斜め配向の傾斜角制御にはディスコティック液晶を選択する、或いは混合するなどの方法がより有効である。

【0027】また、無機斜方蒸着膜の蒸着物質としてはSiOを代表としTiO₂、MgF₂、ZnO₂等の金属酸化物やフッ化物、Au、Al等の金属が挙げられる。尚、金属酸化物は高誘電率のものであれば斜方蒸着物質として用いることができ、上記に限定されるものではない。蒸着膜の形成には図4の様な基盤固定型の方法と図5の様なフィルムへの連続蒸着型の方法の両者が使え、蒸着物質としてSiOを例にとると蒸着角度αが約65~88°において、ディスコティック液晶はその光学軸が蒸着粒子カラムの方向とおよそ直交する方向に均一配向する。

【0028】本発明の光学補償シートに用いる支持体素材は光透過率が80%以上であることに加えて、正面での光学特性が等方性に近いことが好ましい。従って、ゼオネックス(日本ゼオン)、ARTON(日本合成ゴム)、フジタック(富士写真フイルム)などの商品名で売られている固有複屈折率が小さい素材から形成された支持体が好ましい。しかし、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの固有複屈折率が大きい素材であっても製膜時に分子配向を制御することによって光学的に等方性にすることも可能であり、それらも好適に利用できる。具体的には、面内の主屈折率をnx、ny厚さ方向の屈折率をnz、厚さをdとした時、

$$0 \leq |nx - ny| \times d \leq 50 \quad (nm)$$

より好ましくは、

$$0 \leq |nx - ny| \times d \leq 20 \quad (nm)$$

であり、且つ下記面配向の条件を満たすことによって、視野角拡大に著しい効果をもたらす。即ち好ましくは、

【0029】本発明における光学補償シートは、その製

造工程において均一な斜め配向を得るための工程を必要とする。具体的には、ラビング処理した配向膜の形成された基盤にディスコティック液晶を塗布し、その後液晶層より好ましくはディスコティックネマティック相形成温度まで昇温することである。これにより該液晶は斜め配向をし、その後の冷却により配向を保ったまま、常温では固体状態をとる。また、ディスコティックネマティック液晶相形成温度はディスコティック液晶に固有のものであるが、異なるものを二種以上混合する事により、任意に調整する事ができる。本発明に用いるディスコティック液晶のディスコティックネマティック液晶相-固相転移温度としては、好ましくは70℃以上300℃以下、特に好ましくは70℃以上150℃以下である。

【0030】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。

実施例1

スチレン換算の重量平均分子量13万のトリアセチルセ

ルロースを塩化メチレンに溶解し、金属バンド上に流延し、剥取り後テンターによる幅方向延伸、MD方向延伸及び熱による配向緩和を行うことによって、各種の面配向性を有するトリアセチルセルロースフィルム、TF-1~TF-5を作製した。作製したフィルムの面内主屈折率を n_x 、 n_y とし、厚さ方向の主屈折率を n_z とし、且つフィルムの厚さを d としたとき、 $(n_x - n_y) \times d$ 、及び $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ の値を各種フィルムについて測定した。結果を表1に示す。ここで、厚さはマイクロメーターで測定し、 $(n_x - n_y) \times d$ はフィルムの正面Re値として、エリブソメーター（島津製作所製のAEP-100）によって測定した。また、 $\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$ はアップの屈折計で n_y の測定値、及びAEP-100によるRe値の角度依存性の測定値から計算により、 n_z を求めることにより決定した。

【0031】

【表1】

表1

フィルム	厚さ d	$(n_x - n_y) \times d$	$\{(n_x + n_y) / 2 - n_z\} \times d$
TF-1	85 μ m	3nm	17nm
TF-2	83	5	40
TF-3	80	10	78
TF-4	86	8	121
TF-5	82	11	245
PBS	100	3	60
TF-6	127	18	71

【0032】実施例2

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス板にゼラチン薄膜（0.1 μ m）を塗設した。その上に長鎖アルキル変性ポパール（クラレ(株)製MP-203）を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0 μ mのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-1とした。

【0033】実施例3

ゼラチン薄膜（0.1 μ m）を塗設した実施例1のトリアセチルセルロースフィルムTF-1からTF-5の上に長鎖アルキル変性ポパール（クラレ(株)製MP-203）を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加

え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、1.0 μ mの実施例1と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-1からRTF-5とした。

【0034】実施例4

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス板上に長鎖アルキル変性ポパール（クラレ(株)製MP-203）を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比4対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0 μ mのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-2とした。

【0035】実施例5

ゼラチン薄膜（0.1 μ m）を塗設した実施例1のトリアセチルセルロースフィルムTF-3の上に長鎖アルキル変性ポパール（クラレ(株)製MP-203）を塗布

し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比4対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、1.0μmの実施例4と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-6とした。

【0036】実施例6

全く等方性の厚さ1mmのガラス板上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8⑦とエチレングリコールを重量比4対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-3とした。

【0037】実施例7

ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した実施例1のトリアセチルセルロースフィルムTF-3の上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8⑦とエチレングリコールを重量比4対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0μmの実施例6と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-7とした。

【0038】実施例8

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス板上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として7wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ0.7μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-4とした。

【0039】実施例9

ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した実施例1のトリアセチルセルロースフィルムTF-3の上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディ

スコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として7wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ0.7μmの実施例8と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-8とした。

【0040】実施例10

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス板上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として20wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ2.0μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-5とした。

【0041】実施例11

ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した実施例1のトリアセチルセルロースフィルムTF-3の上に長鎖アルキル変性ポパール(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8③とTE-8⑤を重量比9対1で混合したものにメチルエチルケトンを加え、全体として20wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ2.0μmの実施例10と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-9とした。

【0042】実施例12

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス基板上に、ポリアミク酸(日産化学(株)製SE-7210)を塗布し、180℃にて焼成、ポリイミド膜とした後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。該配向膜上に、前記したディスコティック液晶TE-8④を重量メチルエチルケトン中に溶解して10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。該シートを恒温槽中で180℃まで昇温、熱処理した後、室温まで冷却し、およそ1.0μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-6とした。

【0043】実施例13

ポリエーテルサルフォン(PES)の100μm厚フィルム(住友ベークライト(株)製FS-1300)を基盤とし、その上にポリアミク酸(日産化学(株)製SE-7210)を塗布し、180℃にて焼成、ポリイミド膜とした後、ラビング処理を行い配向膜を形成した。該配向膜上に、前記したディスコティック液晶TE-8④を重量メチルエチルケトン中に溶解して10wt%溶液と

し、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。該シートを恒温槽中で180℃まで昇温、熱処理した後、室温まで冷却し、およそ1.0μmの実施例12と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-10とした。尚、ここで使用したポリエーテルサルホンフィルムの光学特性を実施例1と同様に測定した結果を表-1に示す。

【0044】実施例14

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス基板上に、その上から図5の様な連続蒸着機で、SiOを蒸着物質として斜め蒸着を行い配向膜を形成した。蒸着条件は、フィルム搬送速度10m/min、蒸発源温度1800K、最小蒸着角度85°であった。この配向膜上に、前記ディスコティック液晶TE-9①をメチルエチルケトンに溶解し、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。150℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-7とした。

【0045】実施例15

ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設し、バック面に帯電防止層を設けた、厚さ85μmのトリアセチルセルロースフィルム(TF-6)を基盤とし、その上から図5の様な連続蒸着機で、SiOを蒸着物質として斜め蒸着を行い配向膜を形成した。蒸着条件は、フィルム搬送速度10m/min、蒸発源温度1800K、最小蒸着角度85°であった。この配向膜上に、前記ディスコティック液晶TE-9①をメチルエチルケトンに溶解し、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。150℃まで昇温、熱処理した後室温まで冷却し、およそ1.0μmの実施例14と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-11とした。尚、ここで使用したトリアセチルセルロースフィルムの光学特性を実施例1と同様に測定した結果を表1に示す。

【0046】実施例16

光学的に等方性の厚さ1mmのガラス板上に長鎖アルキル変性ポリアル(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8⑧のm=4に光重合開始剤として1wt%のミヒラケトン+ベンゾフェノン(重量比、1:1)を加え、それらをメチルエチルケトンに溶解し、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温し、紫外線照射装置(16W)を使用し、5分間露光し、1.0μmのディスコティック液晶層を形成させ、これをRG-8とした。

【0047】実施例17

ゼラチン薄膜(0.1μm)を塗設した実施例1のトリ

アセチルセルロースフィルムTF-3の上に長鎖アルキル変性ポリアル(クラレ(株)製MP-203)を塗布し、温風にて乾燥させた後、ラビング処理を行い実施例2と同一の配向膜を形成した。この配向膜上に前記ディスコティック液晶TE-8⑧のm=4に光重合開始剤として1wt%のミヒラケトン+ベンゾフェノン(重量比、1:1)を加え、それらをメチルエチルケトンに溶解し、全体として10wt%溶液とし、スピンコートにより2000rpmで塗布を行った。145℃まで昇温し、紫外線照射装置(16W)を使用し、5分間露光し、1.0μmの実施例16と同様のディスコティック液晶層を形成させ、これをRTF-12とした。

【0048】実施例18

上記RG-1~RG-8の基板の光学特性を先に記載したように決めたときの光学軸とフィルム法線の為す角度(β)及びΔn・dをエリブソメーターでのRe値の角度依存性を測定し、その値から計算したところ、表2のようになった。測定には島津製作所製エリブソメーター(AEP-100)を透過モードにして使用した。

【0049】

【表2】

表2

	Δn・d	β
RG-1	153nm	35°
RG-2	151	19
RG-3	155	44
RG-4	95	35
RG-5	290	35
RG-6	110	40
RG-7	120	30
RG-8	153	33

【0050】実施例19

液晶の異常光と常光の屈折率の差と液晶セルのギャップサイズの積が500nmでねじれ角が90度のTN型液晶セルに実施例で得た光学補償シートを装着し液晶セルに対して、40Hz矩形波、0V~5Vの範囲で電圧を印加し、透過率(T)の角度依存性を大塚電子製LCD-5000で測定した。白表示と黒表示のコントラスト比(T_{1V}/T_{5V})が1.0となる位置を視野角と定義し、上下左右方向の視野角を求めた。結果を表3に示す。また、この測定におけるTN液晶セルの偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング軸、光学補償シートのラビング方向については図6に示す。尚、図6中液晶セルでは対向する基板のそれぞれの内側の面を、光学補償シートについてはその上面側をラビング処理してある。同方向から見た時の光学補償シートの詳細を図7に示す。

【0051】

【表3】

表 3

	744A	基板Re	塗布層Re	光軸角 β	視野角	
					上下	左右
実施例	RG-1	0 nm	153 nm	35°	70度	101度
	RG-2	0	151	19	68	97
	RG-3	0	155	44	60	88
	RG-4	0	95	35	67	92
	RG-5	0	290	35	65	96
	RG-6	0	110	40	60	85
	RG-7	0	120	30	70	95
	RG-8	0	153	33	73	106
	RTP-1	17	153	35	75	102
	RTP-2	40	153	35	100	112
	RTP-3	78	153	35	125	124
	RTP-4	121	153	35	123	115
比較例	RTP-5	245	153	35	95	98
	RTP-6	78	151	19	126	120
	RTP-7	78	155	44	85	85
	RTP-8	78	95	35	115	103
	RTP-9	78	290	35	85	106
	RTP-10	60	110	40	95	104
	RTP-11	71	120	30	98	122
	RTP-12	78	153	33	117	115

基板Re : $\{(nx+ny)/2 - ns\} \times d$

塗布層Re : $\{(nx+ny)/2 - ns\} \times d$

β : 塗布層の光軸傾斜角

【0052】比較例1

液晶の異常光と常光の屈折率の差と液晶セルのギャップサイズの積が500nmでねじれ角が90度のTN型液晶セルに実施例1で得たTF-1からTF-6の光学補償シートを装着した場合と光学補償シートなしの液晶セルに対して、40Hz矩形波、0V~5Vの範囲で電圧を印加し、透過率(T)の角度依存性を大塚電子製LCD-5000で測定した。白表示と黒表示のコントラスト比(T_{1V}/T_{5V})が1.0となる位置を視野角と定義

し、上下左右方向の視野角を求めた。結果を表4に示す。また、この測定におけるTN液晶セルの偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング軸、光学補償シートのラビング方向については図6に示す。尚、図6中液晶セルでは対向する基板のそれぞれの内側の面を、光学補償シートについてはその上面側をラビング処理してある。同方向から見た時の光学補償シートの詳細を図7に示す。

【0053】

【表4】

表 4

	744A	基板Re	塗布層Re	光軸角 β	視野角	
					上下	左右
比較例	なし	0 nm	0 nm	—	53度	70度
	TF-1	17	0	—	55	75
	TF-2	40	0	—	60	80
	TF-3	78	0	—	50	85
	TF-4	121	0	—	45	90
	TF-5	245	0	—	38	70

【0054】

【発明の効果】表3から明らかなように、本発明の光学補償シートを設けたLCDにおいては、視野角特性の著しい改善が達成されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】液晶セルに自然光が垂直に入射した場合の光の偏光状態を示した図である。

【図2】液晶セルに自然光が斜めに入射した場合の光の

偏光状態を示した図である。

【図3】本発明による光学補償シートを用いた液晶表示素子を透過する光の偏光状態を示した図である。

【図4】基板固定型の金属斜方蒸着法を示した図である。

【図5】フィルム状基板への連続型金属斜方蒸着法を示した図である。

【図6】実施例、比較例における視角特性を測定したと

きの偏光板の偏光軸、液晶セルのラビング方向、光学補償シートのラビング方向の関係を示した図である。

【図7】光学補償シートの構成及び光学特性を示した図である。

【符号の説明】

TNC：TN型液晶セル

A, B：偏光板

PA, PB：偏光軸

L0：自然光

L1, L5：直線偏光

L2：液晶セルを透過した後の変調光

L3, L4：楕円偏光

LC：TN型液晶セルに十分に電圧を印加したときの液晶分子の配列状態

$\alpha 1$ ：基板固定型金属蒸着法における蒸着角度

$\alpha 2$ ：連続型金属蒸着法における蒸着角度

T：蒸着物質の入ったルツボ

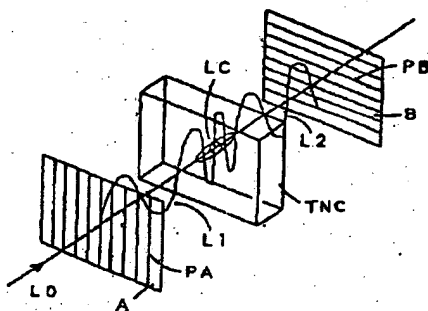
RF1, RF2：光学補償シート

R1, R2：光学補償シートのラビング方向

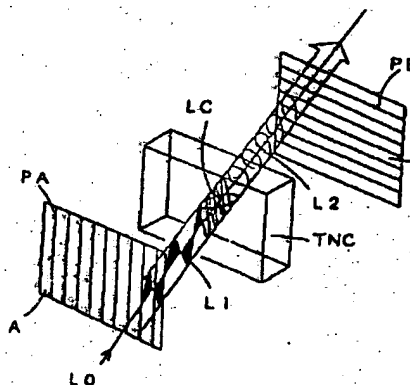
BL：バックライト

β ：光軸角度

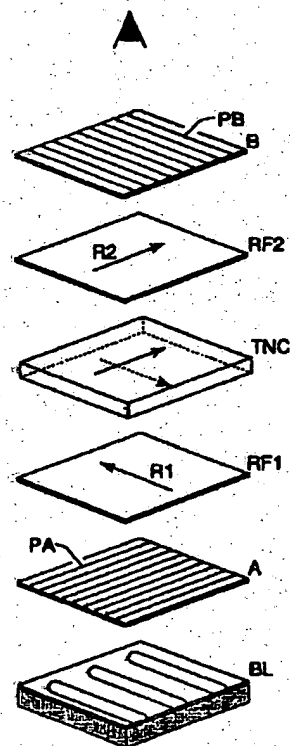
【図1】



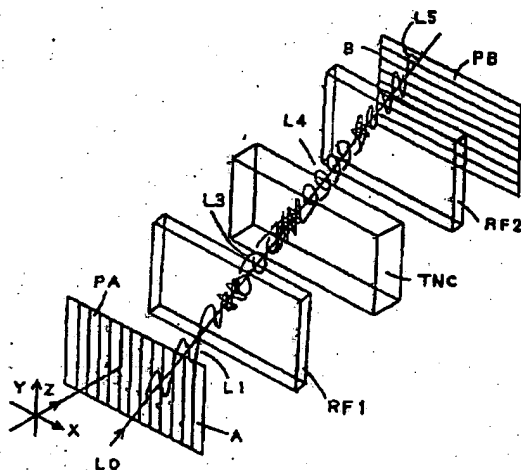
【図2】



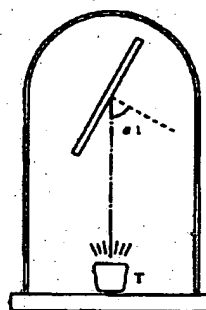
【図6】



【図3】

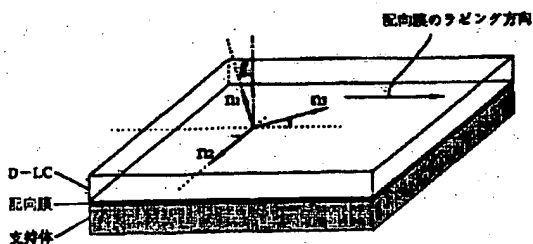


【図4】

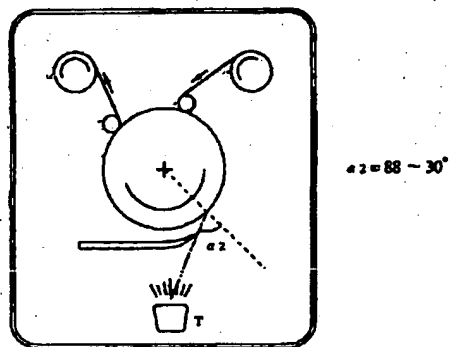


$\alpha 1 = 88 \sim 90^\circ$

【図7】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 荒川 公平

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写
真フィルム株式会社内

(56)参考文献

特開 平2-304526 (J P, A)

特開 平4-349424 (J P, A)

特開 平3-276123 (J P, A)

特開 平6-146409 (J P, A)

特開 平3-291601 (J P, A)

特開 平2-111918 (J P, A)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.